

光電場により誘起される新しいガラス

科学技術振興事業団 平尾誘起構造プロジェクト
京都大学大学院工学研究科*

北岡 賢治・平尾 一之*

New glasses induced by electric field of light

—Optical-poling using short pulse laser—

Kenji Kitaoka, Kazuyuki Hirao*

Hirao Active Glass Project, Japan Science and Technology Corporation
*Department of Material Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University

Abstract

Optical-poling technique using short pulse laser is described. Electric field of high power laser can induce optical anisotropy in some kinds of glass. The optical-poling technique can develop the non-centrosymmetric structure and automatically achieve phase matching for SHG. The mechanism of optical-poling in Ge-doped silica glass and dye-doped silica hybrid films are reported.

1. はじめに

物質の対称性と非線形光学特性の間には密接な関係があり、中心対称性を持つ物質には二次非線形光学特性は発現しないといわれている。一方ガラスが透光性に優れる原因の一つには光学的に等方体であることがあげられる。そのため二次非線形効果はこれまでガラス中では発現しないものと考えられ、レンズや光ファイバーといった受動的な利用に留まっていた。しかし、ガラスに外部電場を加えると異方性を誘起できることが近年明らかになった^{1),2)}。そして異方性の付与によって発現する二次非線形光学特性は、波長変換、メモリ、光スイッチングなどのアクティブな光素子へのガラスの新しい可

能性を広げることとなった。

ここではガラスに光ポーリングを用いて異方性を誘起させた新しいガラスについて、そのメカニズムと光機能素子、特に画像記録などへの応用について述べることにする。尚、電気ポーリングによる方法については、本特集の那須氏と田中氏により興味深い論文があるので割愛させていただきます。

2. 光ポーリング史

1986年に Österberg ら¹⁾は Ge ドープ光ファイバーからの自己位相整合による第二高調波 (Second Harmonic Generation, SHG) の発生を報告した。波長 1064 nm の強い赤外光をファイバーに長時間入射することにより緑色の SHG が観測され、それが長時間続いたというものである。1987年には Stolen ら²⁾は 1064 nm の基本波と 532 nm の SH 光をシード光と

〒619-0237 京都府相楽郡精華町光台 1-7
けいはんなプラザスーパーラボ棟 2 階 6 号室
TEL 0774-95-5205
FAX 0774-95-5206
E-mail: kitaoka@hap.jst.go.jp

して数分間という大幅に短い時間、同時にファイバーに入射することで、発生効率が数%ものSHGが発生することを明らかにした。

SHG 発生メカニズムは次のように考えられている。1064 nm ポンプ光の照射によりコアとクラッド界面や四重極モーメントなどの効果による非線形性によってSHG がわずかに生じる。また1064 nm ポンプ光とSH シード光を同時に入射すると、3 次の非線形効果を経由して干渉による周期的なdc電場が生じる。その電場に沿って周期的に双極子が配列することになる。dc分極は次のように表される³⁾。

$$P_{dc} = \frac{3\epsilon_0}{4} \text{Re} \left[\chi^{(3)} E_{\omega}^* E_{\omega} E_{2\omega} \exp(i\Delta k_p z) \right],$$

$$\Delta k_p = [n(2\omega) - 2n(\omega)]\omega/c$$

E_{ω} , $E_{2\omega}$ は周波数 ω , 2ω の電場, Δk_p は波数ベクトルの不整合である。出来た周期構造は自動的に位相整合条件を満足することとなるため、効率良くSHG光を取り出すことが出来ると当初考えられた²⁾。但しこのメカニズムだけでは $\chi^{(2)}$ の周期構造を誘起するにはdc電場が小さすぎるという矛盾が生じた。

Dianov ら^{4)~6)}は三次の過程を経由して干渉の結果生じるコヒーレント光電流と欠陥の光イオン化による電子の発生の結果生じる光起電力効果により $\chi^{(2)}$ の周期構造を誘起するのに十分な強い静電場 $\sim 10^5$ V/cm が作られると説明している。

3. ガラスの光ポーリングに関わる研究

1978年にHill ら⁷⁾はGe ドープシリカガラスに488 nmのAr⁺レーザーを照射し続けたところ数分後に50%のパワーが戻ってくことを報告した。原因はファイバーの内部で入射光と端面からの戻り光が干渉し、内部に屈折率の異なる回折格子が作られたことによるものであった。その後10年間ほどはある程度の関心しか持たれていなかったが、Österberg ら¹⁾とStolen ら²⁾の発見によってファイバー内回折格

子がにわかに注目を浴びるようになった。石英系光ファイバーのこのような感光性はドープされているGeによって作られる欠陥による。Geにより酸素欠損結合(Si-Ge, Si-Si, Ge-Ge結合など)ができる。1992年にはAtkins ら⁸⁾やHosono ら⁹⁾は約5 eVに吸収をもつ欠陥のAr⁺レーザーの2光子吸収による酸素欠陥の構造変化が原因であると推測した。それらの欠陥の中でGeE'が感光性の源と考えられた。Ar⁺レーザーを2光子吸収するとGe-Ge結合を切り、放出された電子がホールに捕らえられ、Ge(1), Ge(2)などの色中心を形成し、吸収スペクトルの変化により、Kramers-Kronigの関係から屈折率変化を起こすと考えられている。また、1995年にNishii ら¹⁰⁾はKrFエキシマレーザー5.0 eVの照射により、Ge電子トラップ中心(GEC)を経由したGeE'の生成機構により短時間での回折格子書き込みを報告している。

ガラスへの異方性付与の研究として、Fujiwara ら¹¹⁾の紫外線照射+高電場印加によるGe ドープシリカファイバーのポーリングが注目される。彼らは非線形光学結晶に匹敵する二次非線形光学特性を示した。その二次非線形性は、前述と同様にGeE'に起因するとされている。これまで紫外線照射電気ポーリングによる二次非線形性の寿命は約1年程度¹²⁾とされているが、緩和現象の電気伝導度、温度依存性などの研究による長寿命化の取り組みがなされている¹³⁾。

また、これらのガラス中の欠陥に関する研究と共に、ここでは特に触れないがフォトリフラクティブ結晶中の欠陥に関する研究が光ポーリングでの機構解明に寄与したといえる¹⁴⁾。

4. 光ポーリングの最近の取組み

Si¹⁵⁾は10GeO₂-90SiO₂(mol%) バルクガラスにおいて、Q-sw Nd³⁺:YAG レーザーの ω (1064 nm), 2ω (532 nm), 3ω (355 nm) の3

光束の同時入射による光ポーリングを行った。Fig. 1 に光ポーリングによる SHG 光の増強と緩和過程, Fig. 2 に吸収曲線とポーリング前後の吸収曲線の変化を示す。 3ω の照射により架橋酸素の電子が三光子吸収によって伝導帯に励起され, ω と 2ω による瞬間的な電場の作用で

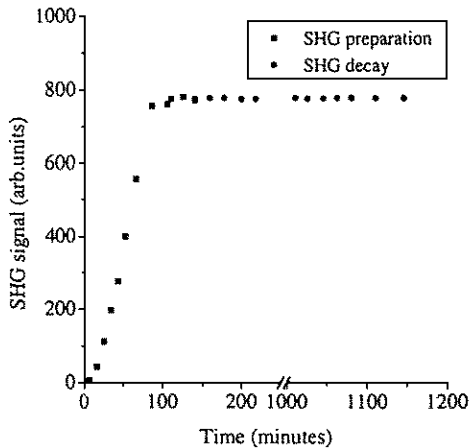


Fig. 1 Growth in time (square) and decay (circle) of SHG signal of the germanosilicate glass prepared with the preparation beams (ω and 2ω) and the pump beam (3ω) together.

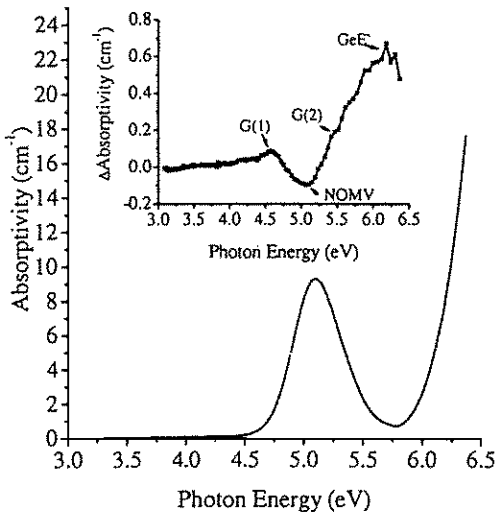


Fig. 2 Absorption spectrum of the glass sample. The inset is the difference spectrum between the spectra after and before the irradiation with the pump beam.

伝導帯中で dc 電場の方に移動し, 欠陥に関与しない 4 配位 Ge に捕獲されて GEC⁻ センターが形成された。この過程に伴って架橋酸素の正孔捕獲中心 (STH⁺) も生成され, GEC⁻ が GeE' と NBO⁻ センターに分裂した¹⁰⁾。以上の過程によって位相整合の満足した固定誘起双極子モーメントが形成されたと説明している。

光ポーリングは有機材料においても近年研究がはじまった。有機色素には大きな 2 次非線形分極率をもつものが多く存在し, 2 次非線形光学材料として無機単結晶材料を凌駕する可能性を秘めている。双極子を持つ分子は外部電場による配向によって 2 次非線形光学特性を発現させることができる。Ge ドープシリカガラスの光ポーリングとの違いとしては 2ω 光による色素の光異性化反応を利用する点である。アゾベンゼン色素では 2ω 光の吸収によって trans $\leftrightarrow$ cis の反応が起こり, 電場による配向分極を促進する。

Charra ら^{16),17)} は DR1 (4-[*N*-ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)]amino-4'-nitro-azobenzene) を側鎖に持つ PMMA 膜の Q-sw Nd³⁺:YAG レーザーの ω (1064 nm), SH 光 (532 nm) を用いた光ポーリングを行い, 有機色素の配向機構について光の偏光方向, 位相, 強度などとの関係について研究し, 非常に大きな二次非線形性 $d_{33}=70$ pm/V を報告した。しかし PMMA は長期安定性に課題を有している。すなわち配向分極された色素が柔らかいマトリックスのために緩和が起こってしまうことにある。Si ら^{18),19)} はアゾベンゼン色素を側鎖に持つポリイミド膜についての検討を行い, ポリイミドの高い T_g により二次非線形性の安定性を向上させた。従来の PMMA 等の低 T_g 材料に比べて二次非線形性の安定性が向上した。しかしながら色素含有ポリマーの安定性は十分とは言えない。

著者ら²⁰⁾ はゾル-ゲル法を用い, DR1 を分散したシリカゲル膜を熱処理しながら光ポーリングすることにより二次非線形効果の劣化の極め

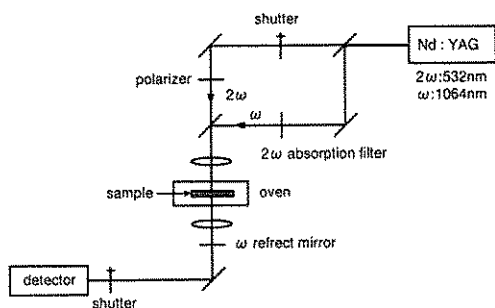
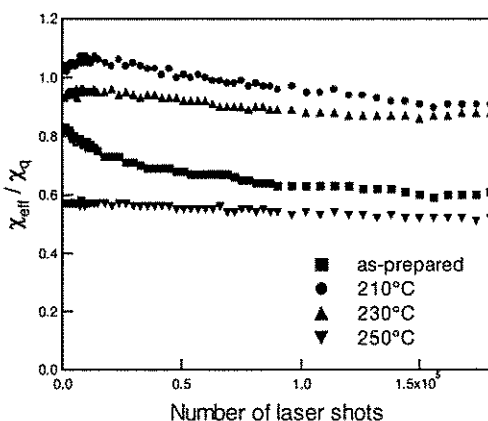


Fig. 3 Experimental setup for optical-poling.

Fig. 4 Laser shots dependence of second-harmonic χ_{eff}/χ_q of DR1 doped silica films heat-treated at various temperatures for 10 min.

て少ない膜を作製した。Fig. 3に実験の概略図を示す。Q-sw Nd³⁺:YAGレーザーの ω (1064 nm), 2ω (532 nm) をビームスプリッターで分離し、ビームパワーを調整した後に同軸で試料に照射した。試料をオープン中に保持し、光照射を行いながら熱処理を行った。光ポーリング処理後には ω のみを照射することで 2ω を生成することができた (Fig. 4)。光ポーリングしながらの熱処理によりシリカマトリックスの重合を促進し、色素の配向分極を安定に固定できた。固いシリカガラスマトリックスによって色素の配向緩和が抑制できたと考えられる^{21), 22)}。

ゾルゲル法では有機材料の機能と無機材料の安定性を兼ね備えたハイブリッドガラスを作製することができる。著者ら²⁰⁾はさらにシリ

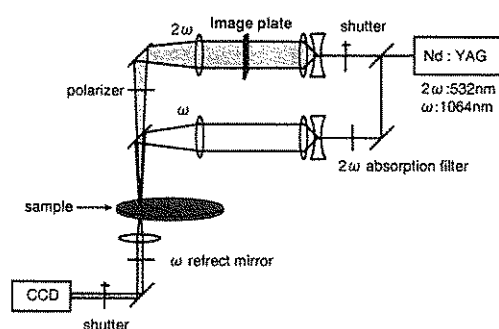


Fig. 5 Experimental setup for image recording by optical-poling.

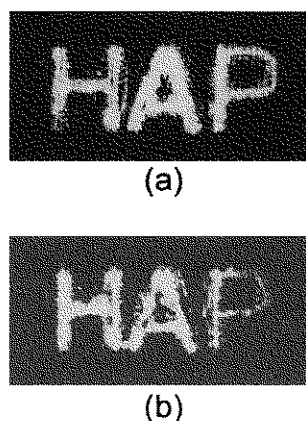


Fig. 6 Images stored by optical-poling, (a) original image and (b) stored image.

カマトリックスの有機官能基による修飾を試みた。マトリックス原料に Dimethoxydiphenylsilane と TEOS との混合物を用い、シリカマトリックス中にフェニル基を含んだハイブリッド化を行ったところ、二次非線形性の増強を確認した²⁰⁾。現在その機構の解明と更なる性能の向上に取り組んでいる。また、このハイブリッド膜では水やアルコールなどの溶媒に対する耐久性の向上も認められた。この耐溶媒特性により素子化時の端面加工が容易となること、また湿度変化に対して影響の少ない信頼性のある素子の実現できるという点で期待される。

最後に光ポーリングの一つの応用として、Si ら¹⁹⁾の方法により画像記録を行ったので紹介する。Fig. 5に実験の概略図を示す。 ω と

2ω の 2 光束をレンズ系で広げ、 2ω のライン中にイメージプレートを配置した。レンズにより数十 μm 程度のスポットで試料表面に集光し、その部分のみに光ポーリングによる画像記録を行った。Fig. 6 に書込んだ像と読み出した像を示す。記録後に目に見えない 1064 nm 光を照射することで目に見える 532 nm 光の像が再生できた。今のところ光学系の収差等による問題で像は不鮮明であるが、レンズ系の改善により高精細な像の記録も可能になるものと期待している。

5. おわりに

光ポーリングはガラスに二次非線形性の起源である異方性の付与と同時に光デバイスにとって重要な位相整合を同時に満足することができる。光デバイスの実用化に繋がるよう、今後の研究の進展を期待したい。

謝 辞

光ポーリングの理論について、平尾誘起構造プロジェクトの P. G. Kazansky 博士と司金海博士のアドバイスを特に深く感謝致します。

参考文献

- 1) U. Österberg and W. Margulis, *Opt. Lett.*, **11**, 516 (1986).
- 2) R. H. Stolen and H.W.K. Tom, *Opt. Lett.*, **12**, 716 (1987).
- 3) G. P. アグラワール著, 小田垣孝, 山田典一共訳, “非線形ファイバー光学”, 吉岡書店, (1997).
- 4) E. M. Dianov, P. G. Kazansky and D. Y. Stepanov, *Sov. J. Quantum. Electron.*, **19**, 575 (1989).
- 5) E. M. Dianov, P. G. Kazansky and D. Y. Stepanov, *Sov. Lightwave Commun.*, **1**, 247 (1991).
- 6) E. M. Dianov, P. G. Kazansky, D. S. Starodubov and D. Y. Stepanov, *Sov. Lightwave Commun.*, **3**, 83 (1992).
- 7) K. O. Hill, Y. Fujii, D. C. Johnson and B. S. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 647 (1978).
- 8) R. M. Atkins and V. Mizrahi, *Electron. Lett.*, **28**, 1743 (1992).
- 9) H. Hosono, Y. Abe, D. L. Kinser, R.A. Weeks, K. Muta and H. Kawazoe, *Phys. Rev B*, **46**, 11445 (1992).
- 10) J. Nishii, K. Fukumi, H. Yamanaka, K. Kawamura, H. Hosono and H. Kawazoe, *Phys. Rev. B*, **53**, 1661 (1995).
- 11) T. Fujiwara, D. Wong, S. Fleming and S. Poole, *Electron. Lett.*, **31**, 573 (1995).
- 12) T. Fujiwara, M. Takahashi and A. J. Ikushima, *Electron. Lett.*, **33**, 980 (1997).
- 13) 藤原 巧, 吉田裕行, 大濱元嗣, 生嶋 明, 江島正毅, 阿部 淳, 第 39 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会予稿集, pp. 87, (1998).
- 14) A. M. Glass, *Opt. Eng.*, **17**, 470 (1978).
- 15) J. Si, K. Kitaoka, T. Mitsuyu and K. Hirao, *Abstract of the Symposium on Next-Generation Photonics Materials and Devices*, pp. 26, December 8-9 (1998).
- 16) F. Charra, F. Kajzar, J. M. Nunzi, P. Raimond and E. Idiart, *Opt. Lett.*, **18**, 941 (1993).
- 17) W. Chalupczak, C. Fiorini, F. Charra, J. M. Nunzi and P. Raimond, *Opt. Commun.*, **126**, 103 (1996).
- 18) J. Si, G. Xu, X. Liu, Q. Yang, P. Ye, Z. Li, H. Ma, Y. Shen, L. Qiu, J. Zang and J. Zhai, *Opt. Commun.*, **142**, 71 (1997).
- 19) J. Si, T. Mitsuyu, P. Ye, Y. Shen and K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 762 (1998).
- 20) K. Kitaoka, J. Si, T. Mitsuyu and K. Hirao, *Abstract of the Symposium on Next-Generation Photonics Materials and Devices*, pp. 29, December 8-9 (1998).
- 21) H. Nakayama, O. Sugihara, H. Fujimura, R. Mastushima and N. Okamoto, *Opt. Rev.*, **2**, 236-238 (1995).
- 22) K. Izawa, N. Okamoto and O. Sugihara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, part 1, 807-811 (1993).